

УДК 544.435, 539.196.3

ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ КВАНТОВОГО ЗАХВАТА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ ПРИ СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.А. Бучаченко

(кафедра физической химии)

Численный метод, предложенный Труларом и Купперманом [J. Am. Chem. Soc. 1971. 93, P. 1840] для определения вероятностей туннелирования, адаптирован для расчета вероятностей квантового захвата в безбарьерных молекулярных процессах с помощью поглощающих граничных условий, накладываемых в области сильного взаимодействия. Показано, что неопределенность фазы сингулярной задачи рассеяния, возникающей при экстраполяции потенциала дальнего действия взаимодействия на короткие расстояния, проявляется в осциллирующей зависимости трансмиссионного коэффициента от точки наложения граничных условий. Вычисление среднего трансмиссионного коэффициента позволяет снизить неопределенность результатов. Метод апробирован в расчетах скоростей реакции $KRb + KRb$ и колебательной релаксации $K_2 + K$ при сверхнизких температурах с использованием модельных дисперсионных потенциалов и потенциалов адиабатических каналов, полученных на основе неэмпирических расчетов. Результаты хорошо согласуются с данными аналитических моделей, основанных на решении сингулярной проблемы рассеяния в области энергетического порога Бете–Вигнера, и в пределах точности приближения захвата с данными строгой квантовой теории рассеяния.

Ключевые слова: *Безбарьерные реакции, приближение захвата, статистическая модель адиабатических каналов, химия сверхнизких температур.*

За последние годы достигнуты большие успехи в создании низкотемпературных молекулярных ансамблей высокой плотности, и не так давно появилось новое направление – химия сверхнизких температур. В работе [1] удалось измерить скорости реакций молекулы KRb с KRb , K и Rb в «ультрахолодном» режиме [2] – при температурах ниже 1 мК. Некоторые из измеренных констант скорости превышают 10^{-10} см³/с, что позволяет уверенно говорить о реальности химических процессов в этих условиях. Последующие эксперименты выявили значительное влияние пространственных ограничений и внешних полей на реакционную динамику [3, 4].

Величина энергии столкновения чрезвычайно мала, и трансляционное движение реагентов в теории ультрахолодных процессов нужно описывать в рамках квантовой механики. Этому условию удовлетворяет, в частности, методология квантового реакционного рассеяния в гиперсферических координатах, развитая для безбарьерных реакций внедрения в [5, 6]. Однако подавляющее большинство модельных подходов физической химии основано на классическом рассмотрении трансляционного движения [7]. Статистические теории безбарьерных реакций восходят к классическому приближению захвата по Ланжевону

[8], в котором конфигурационное пространство системы делится на области дальнего действия взаимодействия (ДВ) и сильного взаимодействия (СВ) при коротких расстояниях между реагентами. Первая соответствует сближению реагентов под действием слабых межмолекулярных сил, а вторая – образованию столкновительного комплекса, чья последующая судьба определяется сильными взаимодействиями химической природы. Переход реагентов из области ДВ в область СВ считается необходимым и достаточным условием прохождения реакции. Тогда вероятность реакции определяется потоком реагентов в область СВ через разделяющую поверхность, естественно задаваемую центробежным барьером при ненулевом орбитальном моменте L реагентов, сближающихся в области ДВ. Схожесть этой трактовки с концепциями теории переходного состояния (ТПС) [9, 10] позволяет рассматривать все статистические теории реакционной кинетики с общих позиций [7].

Подходы, использующие концепцию адиабатических каналов (АК) рассеяния [11] (для краткости – статистические модели адиабатических каналов, СМАК [12]), особенно перспективны в низкотемпературном пределе, поскольку обеспечивают возможность квантового рассмотрения вращения и внутренних степеней

свободы реагентов путем их адиабатического отделения от трансляционного движения [13, 14]. Воспользовавшись применимостью естественных координат рассеяния (R) в области ДВ, Клэри установил [15, 16] однозначное соответствие между процессами захвата и неупругого рассеяния реагентов, получив иерархию приближений для построения эффективных потенциалов АК. Свое дальнейшее развитие для типичных ион-молекулярных и нейтральных реакций в разных температурных режимах она получила в работах школы Никитина (см., например, [17–20] и ссылки там). Классическое рассмотрение трансляционного движения (вероятность реакции равна нулю или единице для каналов с барьером, большим или меньшим энергии столкновений) для большинства «химических» приложений признавалось вполне приемлемым.

Существенно раньше задача квантового захвата возникла в физике, в частности, при анализе пороговых явлений в рассеянии электронов на атомах и молекулах. В своей известной статье [21] Фогт и Ваннье рассмотрели квантовое рассеяние электрона в поляризованном потенциале R^{-4} , продолженном в область сильного взаимодействия. Возникающая задача сингулярна при $R \rightarrow 0$ и, согласно [22], процесс рассеяния для нее нельзя рассматривать в традиционном смысле. Из двух линейно-независимых решений, неограниченно осциллирующих при приближении к сингулярной точке, нельзя построить решение, удовлетворяющее граничным условиям (ГУ) рассеяния с определенной фазой. Вместе с тем, как отмечено в [22], эта внутренняя фазовая неопределенность делает возможным наложение «необычных и нетрадиционных ГУ», таких, как использованные Фогтом и Ваннье условия «стока», соответствующие исчезновению системы в точке сингулярности. Дальнейшая разработка модели в работах [17, 18, 23–27] привела к простому и точному аналитическому описанию квантового захвата в поляризованном потенциале. Аналогичные подходы параллельно развивались и для рассеяния в типичном дисперсионном потенциале R^{-6} .

Математически более строгое рассмотрение сингулярных задач [28–32] также дало важные аналитические результаты, позволившие построить для сингулярных потенциалов приближение эффективной длины и теорию квантового дефекта (ТКД) [33, 34]. Эксперименты по молекулярным столкновениям при сверхнизких температурах [1, 35–37] стимулировали практический интерес к таким подходам. За последние два–три года для рассеяния в дисперсионном (R^{-6}) и диполь-дипольном (R^{-3}) потенциалах предложен целый ряд аналитических моделей, основанных

на пороговых законах, приближении эффективной длины и ТКД [38–44].

В этой точке намечилось пересечение «физической» традиции с «химической», представленной в первую очередь в работах [17–20]. И «физический» и «химический» подходы имеют свои собственные достижения. Первый, хотя и рассматривает простейшие модельные потенциалы, дает возможность до некоторой степени учитывать динамические эффекты в области СВ, выходя таким образом за рамки приближения захвата [38, 40, 41]. Второй предоставляет методы построения уточненных потенциалов АК и полезный опыт численного расчета вероятностей квантового захвата.

На самом деле первые численные варианты полностью квантованных моделей захвата предшествовали появлению СМАК. Основная их мотивировка была связана вовсе не с исследованием легких частиц или сверхнизких кинетических энергий, а с желанием избежать явного рассмотрения области СВ при расчетах квантовой динамики реакционного рассеяния. Неприменимость естественных координат рассеяния в этой области требует **сильно осложняющего методологию** перехода к криволинейным или гиперсферическим координатам. Идеи так называемой детальной квантовой ТПС для реакций обмена [45] в случае безбарьерных реакций были впервые использованы в [46, 47] и развиты впоследствии в работах [48, 49]. В этих подходах сохраняется стандартная формулировка задачи неупругого рассеяния реагентов в области ДВ в терминах системы сильно-связанных уравнений при использовании специальных поглощающих ГУ для уничтожения обратного потока из области СВ. Сходные численные методы применялись в работах [17–20] (см. также [37, 50]). Для полноты следует упомянуть и подходы, восходящие к зависящему от времени формализму волновых пакетов [51, 52]. Их достоинством является возможность прямого определения потоков в конфигурационном пространстве как зависящих от времени средних, что позволяет отчасти обойти проблемы, связанные с сингулярностью. Однако их применение при очень низких значениях кинетической энергии скорее всего потребует очень существенных вычислительных затрат на длительное интегрирование пакета по протяженным пространственным сеткам.

Использование численных методов в задаче квантового захвата представляется неизбежным при переходе к более точным неаналитическим потенциалам адиабатических каналов. С точки зрения проблемы рассеяния в сингулярном потенциале поглощающие

ГУ столь же «необычны и нетрадиционны» [22], как и условия «стока» [21], и следовательно, также должны быть подвержены проявлениям фазовой неопределенности. Однако этот аспект в предыдущих исследованиях не рассматривался.

В данной работе представлен простой метод численного расчета вероятностей квантового захвата, по своей сути эквивалентный методу, предложенному в [53] для вычисления вероятностей туннелирования. Главное его удобство состоит в гибкости по отношению к наложению граничных условий. Поглощающие ГУ могут быть использованы как в квазиклассическом приближении, так и в стандартной форме плоских волн, что делает метод одинаково пригодным для решения задач с постоянной и сингулярной асимптотиками в области СВ. Анализ показывает, что в последнем случае трансмиссионный коэффициент осциллирует при сдвиге точки наложения ГУ в область сингулярности. Такое поведение открывает возможность «стабилизации» рассчитанных значений вероятностей захвата. Метод апробирован на примере двух процессов в режиме сверхнизких температур. Для реакции $\text{KRb} + \text{KRb}$ [1] использован простой дисперсионный потенциал R^{-6} . Для колебательной релаксации K_2 на К доступны неэмпирическая поверхность потенциальной энергии и данные расчетов квантового рассеяния [54], делающие возможной апробацию метода в комбинации со СМАК. Результаты позволяют считать, что точность предложенного метода в целом лимитируется применимостью самого приближения захвата.

Метод вычисления квантовых вероятностей захвата

Метод Трулара–Куппермана (ТК) настолько подробно описан в оригинальной статье [53], что его программирование не составляет трудностей. Поэтому здесь достаточно обсудить лишь те аспекты, которые связаны с наложением граничных условий. Замена настоящих обозначений расстояния R на s , волнового вектора с $k(R) = \{2m[E - V(R)]\}^{1/2}$ на p , индекса независимого решения j на k устанавливают соответствие с формулами работы [53].

Метод ТК реализуется в две стадии. На первой проводится поиск двух произвольных линейно-независимых решений ψ_1 и ψ_2 стационарного уравнения Шредингера для частицы с массой m и кинетической энергией E , движущейся в потенциале $V(R)$. На второй стадии конечное решение ψ определяется как их линейная комбинация, подчиняющаяся нужным граничным условиям.

Как и в исходном методе ТК, в области ДВ при $R \rightarrow \infty$ оба независимых решения $j = 1$ и $j = 2$, рассчитанные методом конечных разностей на равномерной сетке, представляются в виде

$$\psi_j = A_j \exp(-ikR) + \bar{A}_j \exp(ikR) \quad (1)$$

с использованием двухточечной схемы для определения коэффициентов. Здесь волновой вектор k постоянен, поскольку в области ДВ $E > V(\infty) = \text{const}$. Исходная формулировка метода предусматривает ту же форму решения и в области СВ, но с коэффициентами α_j , $\bar{\alpha}_j$ и асимптотическим значением волнового вектора $k(-\infty)$. Для задачи захвата с сингулярностью в области СВ уравнение (1) следует записать в виде

$$\psi_j = \alpha_j \exp[-ik(R)R] + \bar{\alpha}_j \exp[ik(R)R], \quad (2)$$

где $R = R_0$ и $R = R_0 + lh$, h – шаг сетки, величина l выбирается из соображений сходимости. Начальная точка R_0 является важным параметром, регулирующим близость к точке сингулярности.

Линейная комбинация $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ выбирается так, чтобы удовлетворить уравнениям [53]:

$$\psi = \exp(-ikR) + A \exp(ikR) \quad \text{при } R \rightarrow \infty, \quad (3)$$

$$\psi = \alpha \exp[-ik(R)R] \quad \text{при } R_0. \quad (4)$$

Трансмиссионный коэффициент (T) и коэффициент отражения (R) можно выразить так: $T = |\alpha|^2$, $R = |A|^2$ [55]. Легко заметить, что формула (4) есть ни что иное, как выражение для поглощающего ГУ, зануляющее обратный поток из области СВ в область ДВ и записанное для плоских волн (ПВ). В предыдущих работах [46–49] использовалась квазиклассическая версия этого условия, полученная в приближении Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна (ВКБ). Ее также легко применить в рамках метода ТК, заменив формулы (2) и (4) соответственно на

$$\psi_j = \alpha'_j |k(R)|^{-1/2} \exp\{-i[K(R) + \pi/4]\} + \bar{\alpha}'_j |k(R)|^{-1/2} \exp\{i[K(R) + \pi/4]\}, \quad (5)$$

и

$$\psi = \alpha |k(R)|^{-1/2} \exp\{-i[K(R) + \pi/4]\}, \quad (6)$$

где

$$K(R) = \int_{R_0}^R |k(R')| dR'.$$

Перспективность метода ТК обусловлена рядом привлекательных особенностей. Во-первых, он позволяет рассматривать задачу захвата точно так же, как

и стандартную задачу рассеяния с постоянной асимптотикой в области СВ. Во-вторых, к единожды полученным независимым решениям ψ_j можно применять любые граничные условия в любой паре точек практически без дополнительных вычислительных затрат. Третья особенность связана с возможностью использования поглощающего ГУ в представлении ПВ, которое, в отличие от условия ВКБ, содержащего дополнительный квазиклассический фактор [55], дает коэффициенты T и R одновременно. Условие сохранения потока – важный критерий контроля точности метода. Эти особенности выгодно отличают развиваемый метод от некоторых альтернатив, в частности, прямого решения дифференциального уравнения по [56], также согласованного с поглощающими ГУ. Следует отметить, что последний метод также использовался в данной работе, но лишь в избранных расчетах в качестве внешнего контроля за точностью метода ТК. Кроме того, для случаев туннельного захвата применялось и стандартное приближение ВКБ, в котором [55, 57]

$$T = \exp \left\{ -2 \int_{R_-}^{R_+} |k(R)| dR \right\}, \quad (7)$$

где R_- и R_+ – нули функции $k(R)$.

Все упомянутые выше методы были предварительно протестированы на аналитически решаемых задачах. В задачах, связанных с захватом, использовалась следующая вычислительная стратегия. Сначала параметры конечно-разностных решений (правая точка сетки, шаг и величина l , фигурирующая в двухточечной схеме наложения ГУ) оптимизировались для фиксированных значения R_0 и интервала кинетических энергий так, чтобы коэффициенты T и R сходились до третьей значащей цифры при сохранении унитарности потока в варианте ПВ с точностью, как минимум на два порядка величины большей, чем значение наименьшего коэффициента. Выполнение этих условий проверялось при значительных изменениях R_0 . Для очень низких энергий, когда T не превышает 10^{-7} , эти требования смягчались на порядок величины во избежание проблем с машинной точностью и работы с сетками слишком большого размера.

Реакция $\text{KRb} + \text{KRb}$

В работе [1] эксперименты проводились с фермионными молекулами $^{40}\text{K}^{87}\text{Rb}$ в основном вращательном состоянии $X^1\Sigma^+$, $\nu = 0$, $j = 0$ [58]. При этом заселенность подуровней сверхтонкой структуры можно было контролировать, создавая или ансамбль

полностью идентичных (поляризованных) молекул, или неполяризованную смесь молекул, различающихся заселенностью сверхтонкого подуровня. Для столкновений идентичных фермионов четные парциальные волны, включая и $L = 0$, запрещены, а реакция двух различных молекул возможна при любом значении L . Было обнаружено, что в интервале температур 250–900 нК константа скорости реакции неполяризованных молекул (K_u) более чем в 60 раз выше константы поляризованных (K_p). Более того, первая в этом интервале практически не меняется, а вторая линейно возрастает с увеличением T . Согласно с пороговым законом Бете–Вигнера [59–61], эти экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что неполяризованные молекулы реагируют между собой свободно, а поляризованным необходимо преодолеть центробежный барьер. Теоретические модели [40–43] полностью подтверждают такую интерпретацию.

В отсутствие внешних полей дальнедействующее взаимодействие между двумя полярными двухатомными молекулами в основном состоянии включает только изотропную дисперсионную компоненты [19, 39, 41]. Тогда эффективный потенциал захвата принимает вид (в атомных единицах)

$$u_L(R) = \frac{L(L+1)}{2mR^2} - \frac{C_6}{R^6}, \quad (8)$$

где $C_6 = 16130$ а.е. [41], как и во всех предыдущих исследованиях. Центробежный барьер при $L = 1$ имеет максимум $u_1^* = 7,7 \times 10^{-11}$ а.е. ($1,7 \times 10^{-5}$ см $^{-1}$) при $R = 273$ а $_0$ и левую точку отражения $u_1(R) = 0$ при 208 а $_0$.

Для расчета трансмиссионных коэффициентов и вероятностей захвата применяли методы ТК-ПВ и ТК-ВКБ, как описано выше. Для иллюстрации использовали упрощенную версию последнего (ТК-ВКБ0), в которой опущена зависимость k (5) и K (6) от энергии столкновения. На рис. 1 показано, как трансмиссионные коэффициенты для $L = 1$ и значений энергии столкновения, равных половине и трети высоты центробежного барьера, зависят от параметра R_0 . По мере того как R_0 (точка наложения ГУ в области СВ) удаляется от левой точки поворота на барьере, T сначала быстро убывает, а затем начинает осциллировать. Первая область ($R_0 > 100$ а $_0$) не имеет особого физического смысла, так как в ней волновая функция искусственно ограничена. Действительно, длина волны де Бройля, составляя вначале 10^5 а $_0$, уменьшается до 100 а $_0$ как раз при $R_0 \approx 100$ а $_0$. В той же области осцилляции волновой функции перестают зависеть от энергии столкнове-

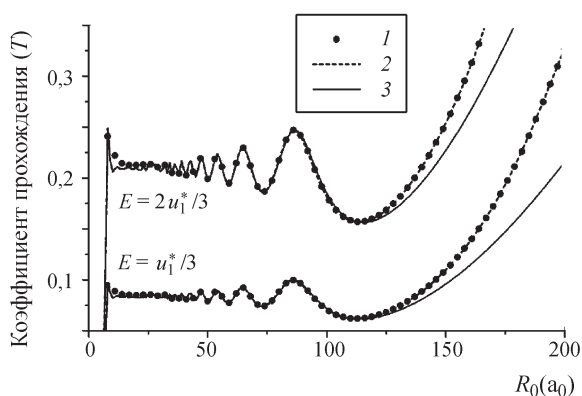


Рис. 1. Зависимость трансмиссионных коэффициентов для захвата $\text{KRb} + \text{KRb}$ при $L = 1$ от параметра R_0 при энергиях столкновения, равных половине и трети высоты центробежного барьера u_1^* (левые точки поворота на барьере R_- лежат при 214,9 и 225,4 a_0 соответственно): 1 – ТК-ПВ, 2 – ТК-ВКБ, 3 – ТК-ВКБ0

ния $E \ll |u_1(R_0)|$, что видно по сближению результатов расчетов ТК-ВКБ и ТК-ВКБ0. **Осциллирующее поведение во второй области ($R_0 < 100 a_0$) отражает неадекватность аппроксимации двух «сингулярных» решений с бесконечно возрастающим периодом и амплитудой волны с постоянными или медленно меняющимися частотой и амплитудой.**

Выбор **разных** фаз (точки аппроксимации) приводит к положительной и отрицательной интерференции, в конечном итоге отражающей фазовую неопределенность, свойственную сингулярной задаче [22]. При этом период и амплитуда осцилляций трансмиссионного коэффициента убывают с уменьшением R_0 вплоть до очень малых величин, где метод перестает работать из-за сингулярного поведения потенциала. Период осцилляций трансмиссионного коэффициента не зависит от энергии столкновения. Поскольку в области СВ центробежный член R^{-2} в (8) пренебрежимо мал по сравнению с потенциальным, точно такие же зависимости характерны для случаев $L = 0$ и $L = 2$. Более того, аналогичное поведение имеет место и в задачах с «нормальной» асимптотикой $V = \text{const} < E$, только период осцилляций трансмиссионного коэффициента возрастает, а их амплитуда быстрее уменьшается к хорошо определенному решению.

На основании **рис. 1** можно сделать ряд полезных выводов для практического применения метода ТК. Первый состоит в возможности наложения ГУ в форме плоских волн, которая позволяет контролировать сохранение полного потока. Второй – в существовании интервала R_0 , в котором величина трансмиссионного коэффициента быстро осциллирует. Усреднение по этому интервалу может служить простейшим способом уточнения решения, причем границы этого интервала практически не зависят от энергии столкновения.

В обсуждаемых ниже расчетах использовалась выборка из 10 граничных точек R_0 , распределенных в интервале 20–50 a_0 . Среднеквадратичная ошибка усреднения трансмиссионного коэффициента по выборке не превышала 10%, а отличие результатов, полученных с разными выборками не превышала 2%. Результаты методов ТК-ПВ и ТК-ВКБ отличались в пределах той же погрешности. Вероятности захвата $P_L(E)$ для парциальных волн $L = 0-2$ были рассчитаны на плотной сетке кинетических энергий от 10^{-13} до 1 см^{-1} . Они представлены на **рис. 2**, где также показано максвелловское распределение по кинетическим энергиям при температуре 500 нК. Очевидно, что вклад рассеяния с $L = 2$ пренебрежимо мал. Для парциальной волны $L = 1$ приближение ВКБ (7) весьма заметно переоценивает вероятность захвата, тогда как простая «пороговая квантовая» модель (ПКМ) Квэ-мэне и Бона [39] с универсальным множителем 0,37 дает очень правдоподобные результаты.

Парциальные константы скорости захвата $K_L(T)$ определяются термическим усреднением соответствующих вероятностей. Полная константа имеет вид:

в случае неполяризованных молекул

$$K_u(T) = K_0(T) + K_1(T),$$

в случае поляризованных молекул

$$K_p(T) = 2K_1(T),$$

где множитель 2 учитывает, что в одном приводящем к реакции столкновению гибнут две молекулы реагента [39]. На **рис. 3** рассчитанные константы сопоставлены с данными эксперимента [1] и аналитической «квантовой моделью Ланжевена» (КМЛ), предложенной в [43]. Константа K_p линейно растет с температурой вплоть до 1 мК, что свидетельствует о достиже-

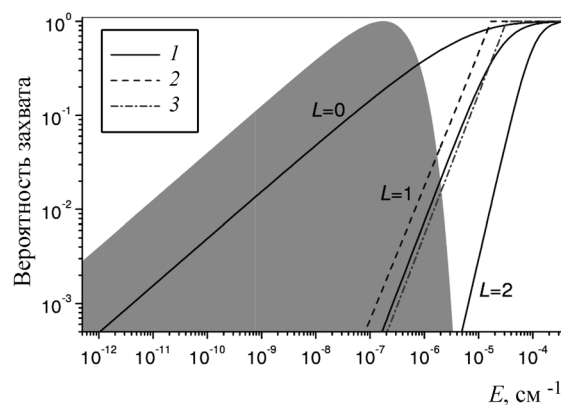


Рис. 2. Вероятности захвата для реакции $\text{KRb} + \text{KRb}$: 1 – ТК-ПВ, 2 – ВКБ, 3 – ПКМ. Область, выделенная серым, соответствует максвелловскому распределению по кинетическим энергиям при температуре 500 нК

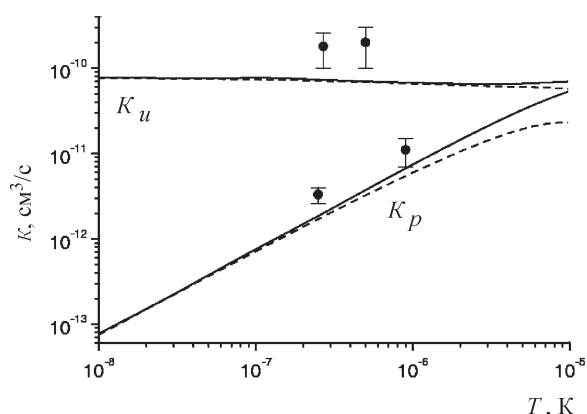


Рис. 3. Скорости захвата в столкновениях KRb + KRb. Непрерывные линии – расчет ТК-ПВ, прерывистые – квантовая модель Ланжевена (КМЛ) [43], символы – некоторые экспериментальные данные [1]

нии порогового поведения. Угол наклона составляет $7,6 \times 10^{-6} \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{К})$, что несколько меньше экспериментальной величины $(1,2 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{К})$. Температурная зависимость константы K_u немного отклоняется от пороговой $K_u = \text{const}$ даже в области, где доминирует вклад парциальной волны $L = 0$. Численный расчет прекрасно согласуется с данными КМЛ при наиболее низких температурах, где хорошо работает разложение теории квантового дефекта. Для описания температур, превышающих 1 мК, в рамках этой модели следует учитывать более высокие члены этого разложения по степеням температуры. Величины констант скорости при самой низкой достигнутой в эксперименте температуре представлены в **таблице**.

Таким образом, предложенный численный метод воспроизводит ожидаемое пороговое поведение констант скорости реакций KRb + KRb при сверхнизких температурах и согласуется с данными моделей, использующих пороговые законы (ПКМ) и теорию квантового дефекта (КМЛ). Он также подтверждает, что приближение захвата для эффективного потенциала (8) с коэффициентом $C_6 = 16130 \text{ а.е.}$ недооценивает

Константы скорости ($10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$) реакций KRb + KRb при $T = 250 \text{ нК}$. Экспериментальное значение K_u дано по линейной аппроксимации измеренных значений

Источник	K_0	K_1	K_u	K_p
Метод ВКБ	–	2,4	–	4,8
Метод ТК-ПВ	73	0,94	74	1,9
ПКМ [39]	–	0,71	–	1,4
КМЛ [43]	70	0,86	71	1,7
Эксперимент [1]	–	–	190 ± 40	$3,3 \pm 0,7$

измеренные константы скорости [40, 41]. Причиной этого может являться как нарушение приближения захвата, так и недостаточная точность определения потенциала ДВ.

Колебательная релаксация $K_2 + K$

Колебательная релаксация димеров щелочных металлов в столкновениях с атомом того же металла [62] выбрана в качестве другого примера для апробации метода. Известно, что процесс переноса колебательной энергии в этих системах проходит через стадию образования столкновительного комплекса – достаточно сильно связанного тримера, который нельзя адекватно описать с использованием координат рассеяния реагентов [63]. Таким образом, этот процесс, не будучи реакционным, обладает всеми особенностями реакций внедрения и вполне подходит для применения моделей захвата [39]. Для некоторых систем, включая Li, Na и K [54, 63–65], были проведены неэмпирические расчеты полных трехмерных поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) и расчеты квантовой динамики рассеяния в гиперсферических координатах методом Онво и Лоне [5, 6]. Благодаря этим данным предлагаемый метод можно проверить в сочетании со статистической моделью адиабатических каналов.

В [54] рассматривалась релаксация димера $^{39}\text{K}_2(X^1\Sigma^+)$ в основном вращательном ($j = 0$) и первом возбужденном колебательном ($v = 1$) состояниях при столкновении с атомом ^{39}K . Для реагентов полный угловой момент $J = L$ и, в силу статистики Ферми, существует ограничение на полную четность $(-1)^J p = 1$ при $p = \pm 1$. В области ДВ трехмерный ядерный гамильтониан может быть записан в системе координат рассеяния реагентов R, r

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dR^2} - \frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2mR^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu r^2} + V(r, R, \theta) \quad (9)$$

где r – межъядерное расстояние в димере, μ – приведенная масса димера, θ – угол между векторами R и r , V – полная ППЭ системы, использована атомная система единиц.

Наиболее точный подход для построения адиабатических каналов состоял в следующем. Для каждого фиксированного значения расстояния R определяли минимум по углу θ и в этой точке строили сечение ППЭ вдоль координаты r . Оно использовалось в ка-

честве потенциальной функции колебательной задачи, решение которой задает энергию ϵ_v и волновую функцию $|v\rangle$ для адиабатически сохраняющегося колебательного квантового числа $v = 1$. Адиабатическое приближение для переменной R и усреднение по переменной r сводят уравнение (9) к

$$\hat{H}_v = \frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2mR^2} + B_v(R)\hat{j}^2 + \epsilon_v(R) + V_v(R, \theta), \quad (10)$$

где $B = \langle v | r^{-2} | v \rangle / 2\mu$ – вращательная постоянная димера, а $V_v(R; \theta) = \langle v | V(R; r, \theta) | v \rangle$. Вариационное решение угловой задачи при фиксированном значении R в базе приведенных по четности функций жесткого ротатора [66, 67] дает искомые функции адиабатических каналов $u_n^{Jp}(R)$, занумерованные индексом n в порядке возрастания энергии. С начальным значением вращательного квантового числа $j = 0$ асимптотически коррелирует только низший в каждом блоке J, p канал $n = 0$. Потенциалы АК при $J = 0-5$ представлены на рис. 4 вместе с модельными дисперсионными потенциалами вида (8) с коэффициентом $C_6 = 9050$ а.е. Если в области ДВ два набора потенциалов практически совпадают, то на коротких расстояниях расхождение между ними весьма значительно (см. вставку на рис. 4). Потенциалы АК имеют «плечо» и спадают к глобальному минимуму (см. рис. 2 в работе [54], где аналогичные потенциалы представлены как функции гиперрадиуса). Как указывалось, координаты рассеяния непригодны для описания минимума, так что функции АК можно надежно рассчитать только при $R > 12 a_0$. При очень больших величинах R погрешность численного построения АК становится

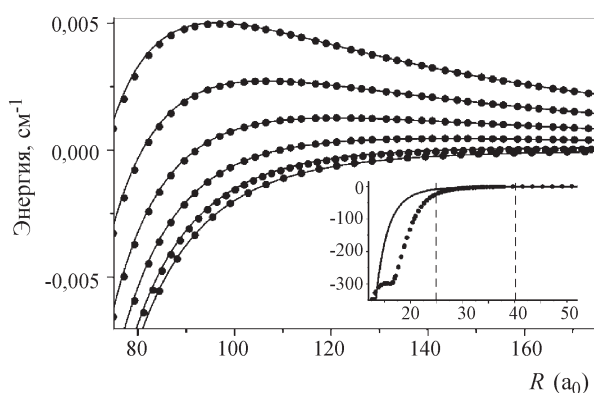


Рис. 4. Потенциалы адиабатических каналов (символы) и модельные дисперсионные потенциалы (8) (линии) для колебательной релаксации $K_2 + K, L = 0-5$. Вставка показывает те же потенциалы в области ДВ. Вертикальные линии обозначают интервал наложения поглощающих граничных условий

сравнимой с величиной энергии взаимодействия. По этой причине при $R = 2000 a_0$ производилась гладкая шивка потенциалов АК с дисперсионным потенциалом $C_6/R^6, C_6 = 9050$ а.е.

Поведение трансмиссионного коэффициента, рассчитанного методом ТК, по отношению к вариации R_0 полностью аналогично представленному на рис. 1. Для расчетов применялся вариант ТК-ПВ с усреднением по 10 точкам в интервале 25–40 a_0 , отмеченном на рис. 4 (вставка) вертикальными линиями. Как и в предыдущем примере, среднеквадратичная ошибка усреднения по выборке не превышала 10%, а расхождение между средними по разным выборкам не превышало 2%.

Парциальные сечения захвата, рассчитанные с потенциалами АК и модельные по формуле

$$\sigma_L(E) = \frac{\pi}{2mE} (2+1)P_L(E)$$

представлены на рис. 5. Их совпадение в пределах нескольких процентов свидетельствует, что метод не чувствителен к поведению потенциала в области СВ. На рис. 5 изображены также сечения колебательной релаксации, рассчитанные в работе [54]. Метод ТК-ПВ прекрасно воспроизводит их зависимость от энергии при изменении последней на 8 порядков. Систематическую переоценку точных сечений для низших парциальных волн $L = 0-2$ следует отнести к нарушению приближения захвата, что подтверждается совпадением результатов метода ТК с данными модели КМЛ в низкотемпературном пределе (не показаны). Действительно, в отличие от точного квантовомеханического рассмотрения, приближение захвата различает компоненты упругого рассеяния на барьере и за счет обратного потока из области СВ. Менее очевидны причины некоторой недооценки точных сечений для парциальных волн $L = 3$ и $L = 4$.

Простой численный метод, предложенный в [53] для определения вероятностей туннелирования, адаптирован для расчета вероятностей квантового захвата в безбарьерных молекулярных процессах. Показано, что наложение поглощающих граничных условий позволяет успешно применять метод для решения сингулярной задачи рассеяния, возникающей при продолжении дальнедействующего межмолекулярного потенциала в область сильного взаимодействия. Фазовая неопределенность, возникающая из-за сингулярности, проявляется в осциллирующей зависимости трансмиссионного коэффициента от точки наложения граничных условий. Предварительные расчеты позволяют установить интервал осцилляций,

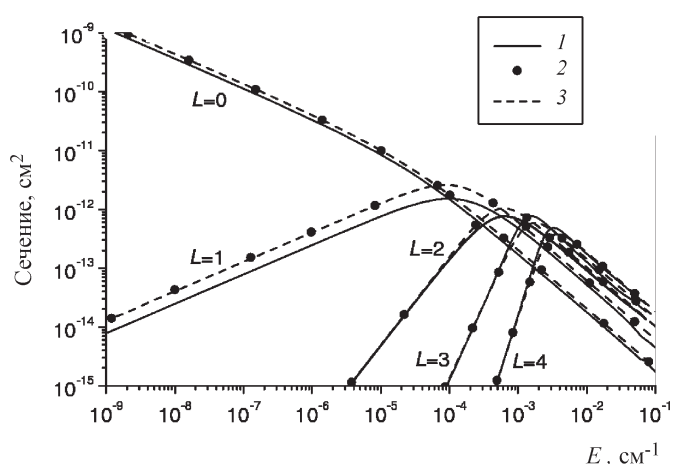


Рис. 5. Сечения колебательной релаксации $K_2 + K$: 1 – квантовое рассеяние, 2 – захват (адиабатические каналы), 3 – захват (потенциал C_6/R^6)

усреднение по которому приводит к «стабилизации» и уточнению результата. Метод апробирован в расчетах скоростей реакции $KRb + KRb$ и колебательной релаксации $K_2 + K$ при сверхнизких температурах с использованием модельных дисперсионных потенциалов и потенциалов адиабатических каналов, полученных на основе неэмпирических расчетов. Результаты хорошо согласуются с данными аналитических моделей, основанных на решении сингулярной проблемы рассеяния в области энергетического порога Бете–Вигнера и (в пределах точности приближения захвата) с данными строгой квантовой

теории рассеяния. Это позволяет аттестовать метод как надежный и применимый для разных потенциалов в широкой области изменения энергии столкновения. Особенно перспективным представляется его использование в комбинации со статистическими моделями адиабатических каналов, предоставляющими высокоточные численные потенциалы для изучения динамики столкновений при сверхнизких температурах.

Отдельного замечания заслуживают предыдущие численные расчеты вероятностей квантового захвата с квазиклассическими поглощающими граничными условиями [17–20, 37, 46–50]. Хотя представленные результаты и не указывают на то, что вероятности сходятся в пределе $R_0 \rightarrow 0$ в точном смысле этого слова, они свидетельствуют о наличии некоторого интервала R_0 , в котором трансмиссионный коэффициент осциллирует с небольшой амплитудой. Даже простейших предварительных тестов (обычно упоминаемых или подразумеваемых) должно быть достаточно для определения этого интервала и оценки вероятности захвата с точностью 5–10%. Предложенное здесь усреднение увеличивает точность, но не ставит под вопрос предыдущие результаты.

Автор благодарен В.И. Пупышеву и М. Цвиташу за обсуждения, П. Солдану и Г. Квэмэне за передачу ППЭ и результатов квантовых расчетов столкновений $K_2 + K$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00081)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ospelkaus S., Ni K.-K., Wang D., de Miranda M.H.G., Neyenhuis B., Quémener G., Julienne P.S., Bohn J.L., Jin D.S., Ye J. // *Science*. 2010. **327**. P. 853.
- Doyle J., Friedrich B., Krems R.V., Masnou-Seeuws F. // *Eur. Phys. J. D*. 2004. **31**. P. 149.
- Ni K.-K., Ospelkaus S., Wang D., Quémener G., Neyenhuis B., de Miranda M.H.G., Bohn J.L., Ye J., Jin D.S. // *Nature*. 2010. **464**. P. 1324.
- de Miranda M.H.G., Chotia A., Neyenhuis B., Wang D., Quémener G., Ospelkaus S., Bohn J.L., Ye J., Jin D.S. // *Nature Physics*. f 2011. **7**. P. 502.
- Honvault P., Launay J.-M. // *J. Chem. Phys.* 1999. **111**. P. 6665.
- Honvault P.; Launay J.-M. // *J. Chem. Phys.* 2001. **114**. P. 1057.
- Fernández-Ramos A., Miller J.A., Klippenstein S.J., Truhlar D.G. // *Chem. Rev.* 2006. **106**. P. 4518.
- Langevin P. // *Ann. Chem. Phys.* 1905. **5**. P. 245.
- Wigner E.P. // *Trans. Faraday Soc.* 1938. **34**. P. 29.
- Pechukas P. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1981. **32**. P. 159.
- Quack M., Troe J. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1975. **79**. P. 170.
- Troe J. // *J. Chem. Phys.* 1987. **87**. P. 2773.
- Clary D.C. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990. **41**. P. 61.
- Troe J. // *Adv. Chem. Phys.* 1997. **101**. P. 819.
- Clary D.C. // *Mol. Phys.* 1985. **54**. P. 605.
- Dattee C.E., Clary D.C. // *J. Chem. Phys.* 1989. **90**. P. 7216.
- Dashevskaya E.I., Maergoiz A.I., Troe J., Litvin I., Nikitin E.E. // *J. Chem. Phys.* 2003. **118**. P. 7313.
- Nikitin E.E., Troe J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. **7**. P. 1540.
- Nikitin E.E., Troe J. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. **114**. P. 9762.
- Auzinsh M., Dashevskaya E.I., Litvin I., Nikitin E.E., Troe J. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. **115**. P. 5027.
- Vogt E., Wannier G.E. // *Phys. Rev.* 1954. **95**. P. 1190.
- Frank W.M., Land D.J., Spector R.M. // *Rev. Mod. Phys.* 1971. **43**. P. 36.
- Klots C.E. // *Chem. Phys. Lett.* 1976. **38**. P. 61.
- Fabrikant I.I., Hotop H. // *Phys. Rev. A*. 2001. **63**. P. 022706.
- Dashevskaya E.I., Litvin I., Nikitin E.E., Troe J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. **10**. P. 1270.
- Dashevskaya E.I., Litvin I., Nikitin E.E., Troe J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. **11**. P. 9364.
- Nikitin E.E., Troe J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 9011.
- O'Malley T.F., Spruch L., Rosenberg L. // *J. Math. Phys.* 1961. **2**. P. 491.

29. *Watanabe S., Greene C.H.* // Phys. Rev. A. 1980. **22**. P. 158.
 30. *Cavagnero M.J.* // Phys. Rev. A. 1994. **50**. P. 2841.
 31. *Gao B.* // Phys. Rev. A. 1998. **58**. P. 1728.
 32. *Gao B.* // Phys. Rev. A. 2008. **78**. P. 012702.
 33. *Greene C.H., Rau A.R.P., Fano U.* // Phys. Rev. A. 1982. **26**. P. 2411.
 34. *Seaton M.J.* // Rep. Prog. Phys. 1983. **46**. P. 167.
 35. *Staanum P., Kraft S.D., Lange J., Wester R., Weidemüller M.* // Phys. Rev. Lett. } 2006. **96**. P. 023201.
 36. *Zahzam N., Vogt T., Mudrich M., Comparat D., Pillet P.* // Phys. Rev. Lett. 2006. **96**. P. 023202.
 37. *Hudson E.R., Gilfof N.B., Kotochigova S., Sage J.M., DeMille D.* // Phys. Rev. Lett. 2008. **100**. P. 203201.
 38. *Gao B.* // Phys. Rev. A. 2009. **80**. P. 012702.
 39. *Quéméner G., Bohn J.L.* // Phys. Rev. A. 2010. **81**. P. 022702.
 40. *Idziaszek Z., Julienne P.S.* // Phys. Rev. Lett. 2010. **104**. P. 113202.
 41. *Kotochigova S.* // New J. Phys. 2010. **12**. P. 073041.
 42. *Idziaszek Z., Quéméner G., Bohn J.L., Julienne P.S.* // Phys. Rev. A. 2010. **82**. P. 020703.
 43. *Gao B.* // Phys. Rev. Lett. 2010. **105**. P. 263203.
 44. *Micheli A., Idziaszek Z., Pupillo G., Baranov M.A., Zoller P., Julienne P.S.* // Phys. Rev. Lett. 2010. **105**. P. 073202.
 45. *Light J.C., Altenberger-Siczek A.* // J. Chem. Phys. 1976. **64**. P. 1907.
 46. *Clary D.C.* // Mol. Phys. 1982. **48**. P. 619.
 47. *Clary D.C., Henshaw J.P.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1987. **84**. P. 333.
 48. *Rackham E.J., Huarte-Larranaga F., Manolopoulos D.E.* // Chem. Phys. Lett. 2001. **343**. P. 356.
 49. *Rackham E.J., Gonzales-Lezana T., Manolopoulos D.E.* // J. Chem. Phys. 2003. **119**. P. 12895.
 50. *Orzel C., Walhout M., Sterr U., Julienne P.S., Rolston S.L.* // Phys. Rev. A. 1999. **59**. P. 1926.
 51. *Lin S.Y., Guo H.* // J. Chem. Phys. 2003. **119**. P. 11602.
 52. *Lin S.Y., Guo H.* // J. Chem. Phys. 2004. **120**. P. 9907.
 53. *Truhlar D.G., Kuppermann A.* // J. Am. Chem. Soc. 1971. **93**. P. 1840.
 54. *Quéméner G., Honvault P., Launay J.-M., Soldán P., Potter D.E., Hutson J.M.* // Phys. Rev. A. 2005. **71**. P. 032722.
 55. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1989.
 56. *Le Roy R.J., Quickert K.A., Le Roy D.J.* // Trans. Faraday Soc. 1970. **66**. P. 2997.
 57. *Фреман Н., Фреман П.В.* ВКБ-приближение. М. 1967.
 58. *Ni K.-K., Ospelkaus S., de Miranda M.H.G., Pe'er A., Neyenhuis B., Zirbel J.J., Kotochigova S., Julienne P.S., Jin D.S., Ye J.* // Science. 2008. **322**. P. 231.
 59. *Bethe H.A.* // Phys. Rev. 1935. **47**. P. 747.
 60. *Wigner E.P.* // Phys. Rev. 1948. **73**. P. 1002.
 61. *Sadeghpour H.R., Bohn J.L., Cavagnero M.J., Esry B.D., Fabrikant I.I., Macek J.H., Rau A.R.P.* // J. Phys. B. 2000. **33**. P. R93.
 62. *Quéméner G., Balakrishnan N., Dalgarno A.* // Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications. / Eds. Krems R.V., Stwalley W.C., Friedrich B. CRC Press: New York, 2009, P. 69.
 63. *Soldán P., Cvitaš M.T., Hutson J.M., Honvault P., Launay J.-M.* // Phys. Rev. Lett. 2002. **89**. P. 153201.
 64. *Quéméner G., Launay J.-M., Honvault P.* // Phys. Rev. A. 2007. **75**. P. 050701(R).
 65. *Cvitaš M.T., Soldán P., Hutson J.M., Honvault P., Launay J.-M.* // J. Chem. Phys. 2007. **127**. P. 074302.
 66. *Reid B.P., Janda K.C., Halberstadt N.* // J. Phys. Chem. 1992. **92**. P. 87.
 67. *-Delgado-Barrio G., Beswick J.A.* // Structure and Dynamics of Non-Rigid Molecular Systems. / Ed. Smeyers Y.G.. Kluwer: Dordrecht, 1994, P. 203.

Поступила в редакцию 22.02.2012.

NUMERICAL METHOD FOR QUANTUM CAPTURE PROBABILITIES WITH APPLICATIONS TO ULTRACOLD MOLECULAR COLLISIONS

A.A. Buchachenko

(Division of Physical Chemistry)

The simple numerical method proposed by Truhlar and Kuppermann [J. Am. Chem. Soc. 1971. **93**, P. 1840] for tunneling problem is adapted for quantum capture probability calculations in the barrierless molecular processes by imposing absorbing boundary conditions in the short-range region. It is found that phase uncertainty inherent to the singular potential problem arising from the continuation of the long-range potentials to short distances manifests itself in the oscillatory dependence of the transmission coefficient on the distance where the boundary condition is applied. Such a behavior permits one the simple stabilization of the results by taking the mean transmission coefficient. The method is tested for $\text{KRb} + \text{KRb}$ reactions and $\text{K}_2 + \text{K}$ vibrational relaxation at ultralow temperatures using the model dispersion and *ab initio*-based adiabatic channel potentials. Good agreement is found with the analytical models developed for solving the singular problem close to the Bethe-Wigner threshold and, within the accuracy of capture approximation, with the rigorous quantum scattering calculations.

Key words: Barrierless reactions, capture approximation, statistical adiabatic channel model, ultracold chemistry

Сведения об авторе: Бучаченко Алексей Анатольевич – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. физ.-матем. наук (alexei@classic.chem.msu.su).